

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-308630

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41M 5/26
G11B 7/0045
// C09B 47/00

(21)Application number : 2003-037219

(71)Applicant : SONY CORP
MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 14.02.2003

(72)Inventor : TAMADA SAKUYA
IWAMURA TAKASHI
SATOBI YUUICHI
OYAMADA MITSUAKI
YAMAMOTO MASANOBU
KOIKE MASASHI
MISAWA TSUTAYOSHI
OGISO AKIRA
NARA RYOSUKE
TOKUHIRO ATSUSHI
TSUKAHARA TAKASHI

(30)Priority

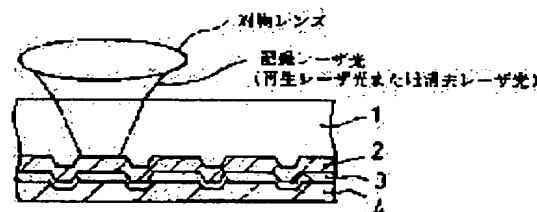
Priority number : 2002039357 Priority date : 15.02.2002 Priority country : JP

(54) REWRITABLE OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND RECORDING/REPRODUCING METHOD, RECORDING/REPRODUCING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new rewritable optical recording medium having a recording layer comprising an organic dye film and capable of reversibly recording/ erasing information by laser beam radiation.

SOLUTION: The new rewritable optical information recording medium having as a recording film at least one layer of organic dye film comprising practically at least one kind of organic dye compound. Information is recorded and erased by reversible physical changes caused by laser beam irradiation on an organic dye film single element. Specifically, data are recorded by a local physical change by recording laser ray irradiation, data are reproduced by detecting the returned optical intensity change of a reproducing laser beam less powerful than a recording laser beam, and data are erased by at least one application of a continuous beam or a pulse beam more powerful than a recording laser beam and less powerful than the recording laser beam. A physical change involves a shape change.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Japanese Publication for Unexamined Patent Application

No. 308630/2003 (Tokukai 2003-308630)

A. Relevance of the Above-identified Document

This document has relevance to claims 1, 2, 10, 17 and 18 of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

[EXAMPLES]

...

[0388]

Example 3

[0389]

In a present example, a blue laser whose wavelength λ is 405nm is used for reproducing a DVR (an optical disc which records and reproduces data by using a light transmittable layer whose thickness is 10 μ m to 177 μ m).

...

[0397]

Example 4

[0398]

Also in a present example, the blue laser whose wavelength λ is 405nm is used for reproducing a DVR (an

THIS PAGE BLANK (USPTO)

optical disc which records and reproduces data by using a light transmittable layer whose thickness is 10 μ m to 177 μ m).

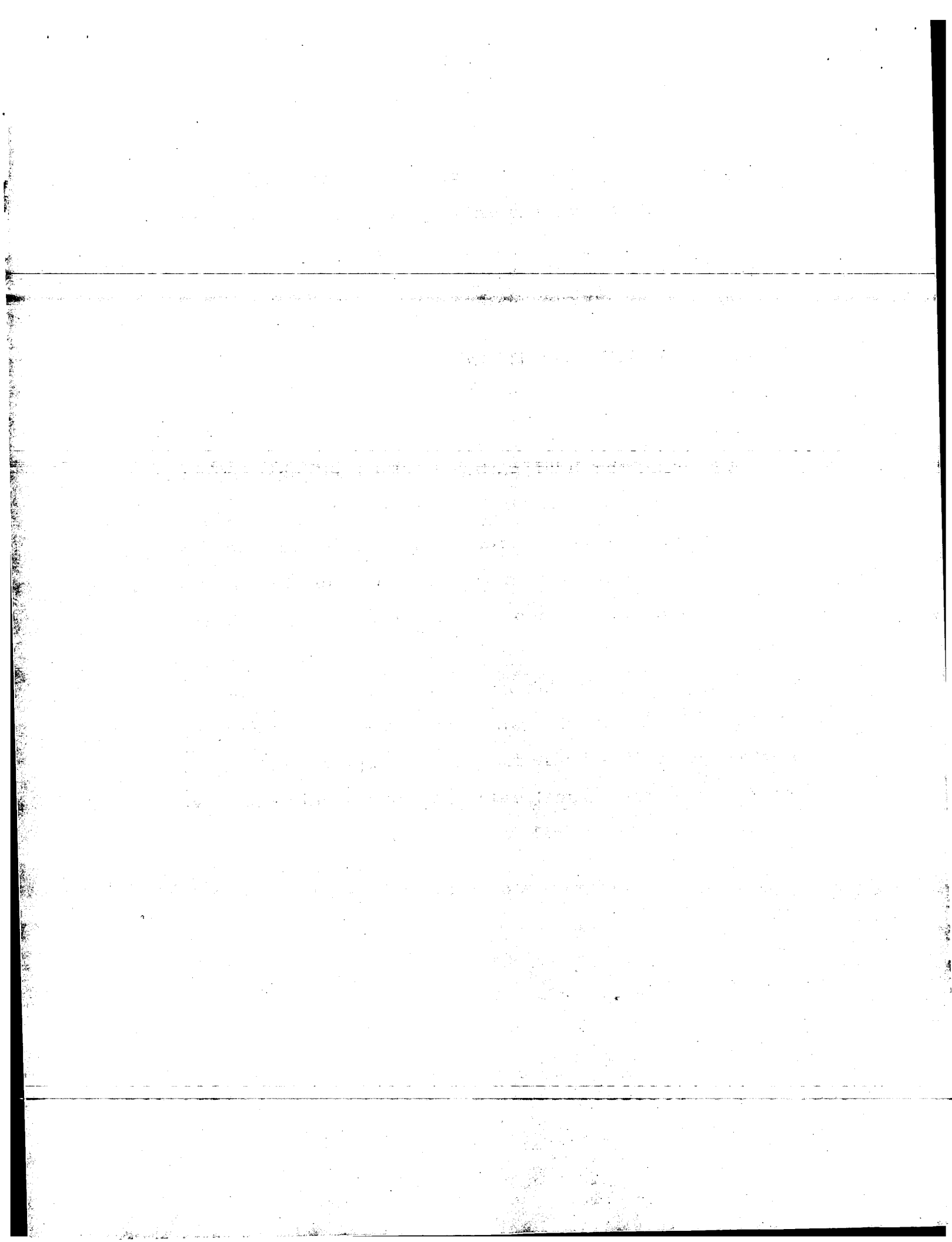
...

[EFFECTS OF THE INVENTION]

...

[0416]

By using the light multiple reflection together with the dielectric productive layer and the reflective layer, it becomes easier to set the reflectivity of the start address and the end address of data. Because of this, it also becomes possible to choose a recording type arbitrarily. With the arrangement the substrate includes a proper guiding groove, it becomes possible to perform a land-groove recording and an in-groove recording. Furthermore, it allows data to be reproduced via the substrate of the optical data recording medium and via the surface of the optical data recording medium.



(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

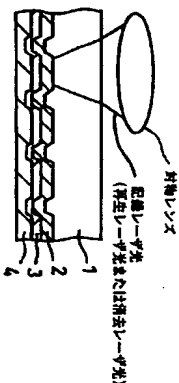
(11) 特許出願公開番号

特開2003-308630

(P2003-308630A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003.10.31)

(51) Int. Cl. ⁷ G 11 B 7/24	識別記号 516 522 534	P 1 G 11 B 7/24	516 522A 522S 534K 534L	ナノイ(参考) 2H111 5D029 5D090
審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 58 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特開2003-37218 (P2003-37218)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社	
(22) 出願日	平成15年2月14日 (2003.2.14)	(71) 出願人	000005897 東京都品川区北品川6丁目7番5号	
(31) 優先権主張番号	特開2002-38357 (P2002-38357)	(72) 発明者	三井化学株式会社 東京都千代田区豊町四丁目2番6号	
(32) 優先日	平成14年2月15日 (2002.2.15)	(72) 発明者	玉田 作樹 東京都品川区北品川6丁目7番5号	
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	ソニー株式会社内 100122894	
		(74) 代理人	伊藤士 角田 芳夫 (外1名)	
最終頁に続く				



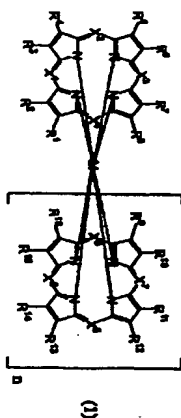
最終頁に続く

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に少なくとも1層以上の吸光性有機化合物（金属錯体化しているものを含む。）のみからなる吸光性有機化合物膜を記録膜として1層以上有し、当該化合物膜単体のレーザ光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消去が行われることを特徴とする書き換え可能型光情報記録媒体。

【請求項2】 上記物理的変化は形状変化であることを特徴とする請求項1記載の書き換え可能型光情報記録媒体。

【請求項3】 記録・再生時のレーザ光の照射による局所的な物理的変化によりデータ記録が行われ、前記記録・再生時のレーザ光の戻り光強度変化を検出することによってデータ再生が行われ、且つ、前記再生時のレーザ光の戻り光強度変化を逆転させることによってデータ再生が行われ、再生時のレーザ光の戻り光強度変化を逆転させることによってデータ再生が行われ、再生時のレーザ光の戻り光強度変化を逆転させることによってデータ再生が行われることを特徴とする請求項1記載の書き換え可能型光情報記録媒体。



実施例のみが記載されている。

【0012】さらに特開9-147414号公報において、フォトクロミズム材料やエレクトロクロミズム材料およびアサレン化合物例えばフタロシアニンなどの金属錯体を配電層として、配電層の吸光度変化を用いた光記録媒体が提案されているが、やはり、ポリマシリン、ポリメチルメタクリレートなどの高分子化合物に適合した実施例のみが記載されている。

【0013】これらの例では全て、光吸収能を有する有機色素を高分子化合物に分散混合あるいは重合化した配電層を用いる組合が記載されていて、その混合比（あるいは重合比）は20-80%である。このような場合、系に分散した光吸収性の色素の混合比が小さいと、吸収され熱に変換されるエネルギー量が少なく配電抵抗が低下するほか、色素の割合が少なくなったため大きな電圧を得るのが困難となる。他方、混合比が大きいと色素の凝集や偏析、結晶化、含有が不均一に生じ、信号ノイズの発生源となる。また、適度な高分子化合物、重合体を選択しないと、成膜時に一般に分散しているも、保存状態において分散状態の経時変化が起こりやすくなるという欠点がある。さらにまた、デイスクの作製において、長期保存安定性を得るためには吸湿性の低い高分子化合物を選択する必要があることから、この高分子化合物を溶解し、なおかつ基板をアタックしない溶剤を選択するもの困難を伴うことが多く、作製の再現性にも欠けるという短所がある。

【0014】また、特許第3054770号公報には、脂肪族または脂肪族誘導体、安息香酸誘導体あるいはn-アルカンなどの光学異性を有する有機導電性結晶からなる配電層に、可逆的な分子の配向方向の変化に伴う結晶状態の変化を生じさせ偏光特性の違いを演出する方法が記載されているが、これらの有機導電性結晶は結晶化度が不均一になり、やはり信号ノイズレベルが高くなり易い、また、光磁気デイスクの場合と同様、配電再生装置に偏光光学系を要するという問題点がある。

【0015】本発明が解決しようとする課題 光情報記録媒体においては、高密度記録が可能で適度な配電抵抗、低ノイズで変換度が大きく良好な再生性能、かつ、高い消光比を持ち繰り返し回数の多い書き換え性能を有することが必要であり、量産性に富む簡易な構造のものであることが実用上重要である。さらに、現在広く普及している光記録媒体、例えば使用レーザー発振波長が780nm近辺のCD、同じく650nm近辺のDVD、また次世代光デイスクと考えられているレーザー発振波長が400nm近辺の光デイスクと互換性を保つことが望ましい。

【0016】本発明は、前記した従来のものの有する問題点に鑑みなされたものであり、有機色素記録材料のみを配電層として採用し、しかも以上の要求を満たし得る

書き換え可能型光情報記録媒体を提供することを目的とし、さらに、配電再生方法、配電再生装置を提供することを目的とするものである。

【0017】本発明が解決しようとする手段 従来の、追記型の有機系光デイスク用の有機色素として焼結され、一部実用化がなされたものは、ポリマシリン系のフタロシアニン系、スチアアリウム系色素、金属錯体の金属ナフタロジニン系、金属フタロシアニン系、ポリアリニン系、アゾ系、インドシアニン系色素、キノンのアントラキノン系、ナフトキノ系色素などがある。開発初期においては、いわゆる穴明けモードを配電原理とする追記型有機光デイスクが実用化された。

【0018】今日広く普及しているCD-RやDVD-Rに用いられている有機色素光記録材料はレーザー照射による局所的なエネルギーにより、有機色素記録層が熱分解することによってその光学定数が変化し、複素反射率の位相変調または振幅変調により、再生レーザー光の戻り光（反射率）が変化することが記録再生原理であり、一般に書き換えはできないと考えられている。

【0019】本発明者らは上記の如くにして、所定のレーザー光照射により、例えば分子長3000未満のフタロシアニン化合物あるいはこれらの金属錯体の少なくとも1種類から選ばれる化合物を有機色素として用いる有機色素記録層は熱分解することなく、また、高分子化合物に混合あるいは分散させることなくこれらの有機色素媒体で、記録時および消去時のレーザー光の照射条件を適切に選択することにより、可逆的に変形などの物理的変化すること、上記の目的が達成できることを見出した。

【0020】本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。すなわち、本発明の書き換え可能型光情報記録媒体は、実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物（金属錯体化しているものを含む。）（例えば有機色素化合物）のみからなる吸光性有機化合物層（有機色素層）を配電層として1層以上有し、当該有機色素層媒体のレーザー光照射に伴う可逆的な物理的変化（例えば変形のような形状変化）により情報の記録及び消去が行われることを特徴とするものである。また、本発明の記録再生方法は、実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物（金属錯体化しているものを含む。）のみからなる吸光性有機化合物層を配電層として1層以上有する書き換え可能型光情報記録媒体を用い、当該吸光性有機化合物層媒体のレーザー光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消去を行うことを特徴とするものである。さらに、本発明の配電再生装置は、実質的に少なくとも1種以上の吸光性有機化合物（金属錯体化しているものを含む。）のみからなる吸光性有機化合物層を配電層として1層以上有する書き換え可能型光情報記録媒体を備え、当該吸光性有機化合物層媒体のレーザー光照射に伴う可逆的な物理的変化により情報の記録及び消去

まが行われることを特徴とするものである。

【0021】本発明における情報記録媒体の配電層は、上記吸光性有機化合物（例えば有機色素）の吸収波長に対応したレーザー光を照射させてレーザー光の照射部を加熱した後発熱する光により行われる。レーザー光としては用いる色素の吸収波長に応じた小型、電量の半導体レーザーを用いるのが好ましい。配電層中のレーザー光照射部の有機色素層膜はまず温度上昇に伴い粘性が低くなり、彎曲あるいは空間化することによって、結果的に体積変化または物質移動を伴う変形が生じる。媒体を高速回転させる光デイスクの場合、レーザー光を短時間照射して加熱した後レーザー光照射を停止した途端、加熱部はレーザースポットが過ぎれば容易に急冷される。この時、急冷される速度がある臨界冷却速度以上であれば、変形した部分はその形のまま固定され配電層となる。

【0022】上記のようにして配電された配電層の情報信号再生は、記録時及び後述する消去時に用いる光のパワーより弱い光を照射し、従来のCD-R、DVD-Rの場合と同様に配電層と未配電層の戻り光光量の差を検出して行うことができる。例えば、配電層の部分で空間化による変形が生じている場合、有機色素の熱分解反応が起こらなくとも空間部の光学定数は短限として $n=1.0$ 、 $k=0.0$ に近い値を示し、有機色素の光学定数とは異なる値となる。また、物質移動によるくぼみ、あるいは突起のような変形を伴う場合も、配電層部分では有機色素記録層の厚さが局所的に変化するモデルが成立し、その光学光路長（配電層の屈折率×厚）が局所的に変化していることで、先の光学定数の変化がない場合でもレーザー光の入射波面の位相変化が生じ、反射率変化、回折現象を引き起こすことにより、戻り光量が変調される。従って、基板のグルーブ形状によって、振幅変調モードおよび位相変調モードのいずれでも選択可能となり十分な変調度（コントラスト）を得ることができる。

【0023】また、記録した情報、即ち、配電層の消去は、配電層を加熱した後発熱する方法により行うことができる。配電層又は配電層と未配電層をレーザー光照射により加熱してもよい。従って、再生時のレーザー光より強く、記録時のレーザー光より弱い出力のレーザー光を用いて情報の記録とレーザー光の出力の逆転に走査するのみで消去することができる。媒体を高速回転させる光デイスクの場合、配電層の書き込まれているトラックあるいはその一部分を1回または1回以上の連続レーザー光の照射することによって行うことができる。消去光を連続的に照射した場合、冷却される速度が前述した臨界冷却速度以下となる、いわゆる急冷となり、レーザーポット近辺の温度が上昇した配電層部分は粘性が低くなり容易に物質移動が可能状態となり、変形した部分は平坦化され配電層の空間化した部分の痕跡は無くな

り、配電層の状態に戻ったところで再び固定される。なお、かかる物理変形は有機色素からなる配電層内のみで可逆的に生じることが、その配電層/消去/記録の繰り返し性能の観点から望ましい。このため、配電層である色素層と隣接する外面には塑性変形値が現れないことが好ましい。

【0024】但し、配電原理が変形によるものであると断定することは困難で、またこのようにサマシクロン（の大きさの微小部分に閉じて今後、詳細な解析が必要であるが、有機色素分子の配向状態の変化、結晶状態の相変化、コンフォメーション変化など変形以外の物理的変化を同時に生じている可能性もある。いずれにせよ、書くべきことに上記有機色素層媒体で可逆性のある物理変化を利用した書き換え可能型光記録媒体を実現することができるとを初めて見出した。

【0025】本発明の実施の形態 以下、本発明の実施の形態について述べる。尚、以下の説明では、光記録媒体として、光デイスクであって、基板に例えば色素を有し、その案内溝に反反射層と有機色素を主成分とする配電層を有し、波長350〜650nmの青紫色レーザー光を照射して信号の記録再生を行う媒体に関して説明するが、本発明の光記録媒体は、この様な形状や構成に限定されるものではなく、カーボン、シリコン状等その他物質の形状のもの、又、反反射層を有さないもの、更に波長630〜680nmの赤色レーザー光、波長750〜850nmの近赤外線レーザー光、また波長350nm以下の短波長レーザー光の記録再生にも適用し得るものである。

【0026】本発明を光デイスクに適用した例として、図1に示すような、基板1、配電層2、反射層3及び保護層4が1個から配電再生が行われる。基板1と配電層2の間、配電層2と反射層3の間、反射層3と保護層4との間に、他の層が存在しているも良く、図2の例では、基板1と配電層2の間、配電層2と反射層3の間に透明保護層5、6が形成されている。又、別の実施形態として、厚さ10〜177μmの光透過層を介して情報の記録再生を行う光デイスク（以下、DVR-Biueと称する。）（特開平10-302310号公報に開示）の構成、例えば、図3に示すように、案内溝の形成された基板1上に、反射層2、配電層3がこの順で成膜され、この配電層3上に任意に形成される透明保護層7を介して光透過層8が形成され、情報の記録及び再生は、光透過層8側から実施される。基板の材質としては、図1に示すように、基板1を通じて青紫色レーザー光の照射が行われる場合を考えると、例えば、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料などの透明な材料が利用される。一方、図3に示す構成のように、基板1とは逆の光透過層8側から

(11)

39

(21)

40

(22)

42

トキシエトキシカルボニルオキシシブ、エトキシエトキシカルボニルオキシシブ、プロポキシエトキシカルボニルオキシシブ、アトキシエトキシカルボニルオキシシブ、ペントキシエトキシカルボニルオキシシブ、ヘキシロキシエトキシカルボニルオキシシブ、プロキシプロトキシカルボニルオキシシブ、ヘキシロキシプロトキシカルボニルオキシシブ、ヘキシロキシジプロトキシカルボニルオキシシブ、ヘキシロキシメトキシカルボニルオキシシブ、ヘキシロキシエトキシカルボニルオキシシブ、ヘキシロキシエトキシカルボニルオキシシブ、など、このトキシエトキシ基が置換した炭素数3～11のアルコキシカルボニルオキシシブ；

[1012.] メトキシメトキシメトキシカルボニルオキシ
エス、メトキシエトキシエトキシカルボニルオキシ、
エトキシエトキシエトキシカルボニルオキシ、プロポ
キシエトキシエトキシカルボニルオキシ、ブトキシエ
トキシエトキシカルボニルオキシ、ペントキシエトキ
シエトキシカルボニルオキシ、ヘキシルオキシエトキ
シエトキシカルボニルオキシ、などのアルキルオキシアル
キルオキシ置換した炭素数4～11のアルキルオキシカル
ボニルオキシ置換した炭素数4～11のアルキルオキシカル

[0130] フエロセニルメトキシカルボニルオキシシ
ニル、フエロセニルエトキシカルボニルオキシシ、フエロ
セニルプロポキシカルボニルオキシシ、フエロセニルア
トキシカルボニルオキシシ、フエロセニルベンチルオキ
シカルボニルオキシシ、フエロセニルヘキシルオキシカ
ルボニルオキシシ、フエロセニルヘプチルオキシカルボ
ニルオキシシ、フエロセニルオクタシルオキシカルボニ
ルオキシシ、フエロセニルノニルオキシカルボニルオキ
シ、フエロセニルデシルオキシカルボニルオキシシ、

【0131】コバルトセニルメトキギカドボニルオキシ
 テ、コバルトセニルエトキシカドボニルオキシ、コバ
 ルトセニルプロキシカドボニルオキシ、コバルトセ
 ニルブトキシカドボニルオキシ、コバルトセニルペン
 テルオキシカドボニルオキシ、コバルトセニルヘキシル
 オキシカドボニルオキシ、コバルトセニルオクチルオ
 キシカドボニルオキシ、コバルトセニルノニルオキシ
 カドボニルオキシ、コバルトセニルデシルオキシカド
 ボニルオキシ、

[illegible]

【0133】ジクロロチタノセニルメトキシカルボニル
オキシ基、トリクロロチタノジクロロペンタジエニルメト

キシカルボニルオキシ基、ピス（トリフルオロメタンスルホン酸）チタノセシメキシカルボニルオキシ基、ジクロロジフルオロセニルメトキシカルボニルオキシ基、ジメチルジフルオロセニルメトキシカルボニルオキシ基、ジエトキシジフルオロセニルメトキシカルボニルオキシ基、ピス（ジクロロベンタジエニル）クロムメトキシカルボニルオキシ基、ピス（ジクロロベンタジエニル）ジクロロベンタジエニル、ピス（ジクロロベンタジエニル）クロムメトキシカルボニルオキシ基、ピス（ジクロロベンタジエニル）ルチニウムメトキシカルボニルオキシ基、ピス（ジクロロベンタジエニル）ルチニウムメトキシカルボニルオキシ基、ピス（ジクロロベンタジエニル）バナジウムメトキシカルボニルオキシ基、ピス（ジクロロベンタジエニル）ジクロロベンタジエニルメトキシカルボニルオキシ基、ピス（ジクロロベンタジエニル）オスミウムメトキシカルボニルオキシ基などのクロセニル基で置換した炭素数 11〜20 のアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0134】R-1⁶の置換または無置換のアルキルオキシカルボニルオキシ基の例としては、前記に挙げたアルキル基と同様な置換基の例として、 γ -ブチルオキシカルボニルオキシ基であり、好ましくは、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、ニロキシベンジルオキシカルボニルオキシ基、シアノベンジルオキシカルボニルオキシ基、メチルベンジルオキシカルボニルオキシ基、トリフルメチルベンジルオキシカルボニルオキシ基、ナフチルメチルオキシカルボニルオキシ基、ニトロナフチルメチルオキシカルボニルオキシ基、シアナナフチルメチルオキシカルボニルオキシ基、シアナナフチルメチルオキシカルボニルオキシ基、メチルナフチルメチルオキシカルボニルオキシ基、トリフルオロメチルナフチルメチルオキシカルボニルオキシ基、 γ -ブチルオキシカルボニルオキシ基、などの炭素数8～16のアルキルオキシカルボニルオキシ基、等が挙げられる。

【1013】R-18の型換または無型換のフーエル
オキシカルボニルオキシ基を有しては、前記に挙げた
フーエル基と同様な置換基を有してよい、フーエルオキ
シカルボニルオキシ基であり、好ましくは、フーエルオキ
シカルボニルオキシ基、2-メチルフエノキシカルボニル
オキシ基、4-メチルフエノキシカルボニルオキシ基、2-メ
トキシフエノキシカルボニルオキシ基、4-iso-フ
トキシフエノキシカルボニルオキシ基、フアトキシカル
ボニルフエノキシカルボニルオキシ基、フアトキシカル
ボニルオキシ基、フエロセニルオキシカルボニルオキシ
基、コバルトセニルオキシカルボニルオキシ基、ニッケ
ルセニルオキシカルボニルオキシ基、シロコセニルオ
キシカルボニルオキシ基、オクタメチルフエロセニル
オキシカルボニルオキシ基、オクタメチルコバルトセニ
ルオキシカルボニルオキシ基、オクタメチルニッケロセ

ニルオキシカルボニルオキシ基、などの炭素数7~11のアリールオキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

(22)

42

[0133] R¹~R¹⁶の置換または無置換のアルケニルオキシカルボニルオキシ基の例としては、前記に挙げたアルケニル基と同様な置換を有してはよい。アラルキニルオキシカルボニルオキシ基であり、好ましくは、ピニルオキシカルボニルオキシ基、プロペンルオキシカルボニルオキシ基、１-ブチルオキシカルボニルオキシ基、イソオクチルオキシカルボニルオキシ基、２-ペンテンルオキシ基、シクロペンタニルオキシ基、

ルボニルオキシ基、2-メチル-1-アザニルオキシカル
 ルボニルオキシ基、3-メチル-1-アザニルオキシカル
 ルボニルオキシ基、2-メチル-2-アザニルオキシカル
 ルボニルオキシ基、2-メチル-2-アザニルオキシカル
 ボニルオキシ基、2-シマノ-2-メチカルボキシル
 ボニルオキシ基、2-シマノ-2-メチカルボキシル
 ニルオキシカルボニルオキシ基、2-シマノ-2-メ
 チカルボキシニルオキシカルボニルオキシ基、ヌチリ
 ルオキシカルボニルオキシ基、4-アフェニル-2-アザ
 ニルオキシカルボニルオキシ基などの炭素数≧11の
 テルチニルオキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

【1013】R¹-R¹⁰のモノ置換アミノカルボニルオキシ基を有しては、前に挙げたアミカルボニルオキシ基と異なり、好ましくは、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、プロピルアミノカルボニルオキシ基、ブチルアミノカルボニルオキシ基、ヘキシルアミノカルボニルオキシ基、ヘプチルアミノカルボニルオキシ基、オクチルアミノカルボニルオキシ基、ノニルアミノカルボニルオキシ基、デシルアミノカルボニルオキシ基、ドデシルアミノカルボニルオキシ基、テトラデシルアミノカルボニルオキシ基、ヘキサデシルアミノカルボニルオキシ基、シクロヘキシルアミノカルボニルオキシ基、(2-エチルヘキシル)アミノカルボニルオキシ基、シクロヘキシルアミノカルボニルオキシ基、(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)アミノカルボニルオキシ基、ノニルアミノカルボニルオキシ基、デシルアミノカルボニルオキシ基などの炭素数2～11のモノアルキルアミノカルボニルオキシ基；

【0139】ベンジルアミノカルボニルオキシ基、7-エチルアミノカルボニルオキシ基、(3-フェニルプロピル)アミノカルボニルオキシ基、(4-エチルペンジル)アミノカルボニルオキシ基、(4-イソプロピルペンジル)アミノカルボニルオキシ基、(4-メチルペンジル)アミノカルボニルオキシ基、(4-エチルベンジル)アミノカルボニルオキシ基、(4-アリルペンジル)アミノカルボニルオキシ基、(4-アリルペンジル)アミノカルボニルオキシ基、(4-2-シアロエチルペンジル)アミノカルボニルオキシ基、(4-2-アセトキシエチルペンジル)アミノカルボニルオキシ基など2位の炭素数8〜11のモノアルキルアミノカルボニルオキシ基；

【0139】アミノカルボニルオキシ基、ナフチルアミノカルボニルオキシ基、トルソノカルボニルオキシ

基、キチゾノカルボニルオキシ基、エチルニリノカルボニルオキシ基、イソプロピルニリノカルボニルオキシ基、メトキシニリノカルボニルオキシ基、エトキシニリノカルボニルオキシ基、クロロニリノカルボニルオキシ基、アセチルニリノカルボニルオキシ基、メトキシカルボニルニリノカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルニリノカルボニルオキシ基、プロポキシカルボニルニリノカルボニルオキシ基、4-メチルホニニリノカルボニルオキシ基、4-エチルホニニリノカルボニルオキシ基、など、段数7～11のもの、アリアルニリノカルボニルオキシ基；

【10140】ヒニルアミノカルボニルオキシ基、トリルアミノカルボニルオキシ基、テラニルアミノカルボニルオキシ基、ペンテニルアミノカルボニルオキシ基、ヘキサニルアミノカルボニルオキシ基、セプテニルアミノカルボニルオキシ基、シクロペンテニルアミノカルボニルオキシ基、オクタジエニルアミノカルボニルオキシ基、ノナジエニルアミノカルボニルオキシ基、デカジエニルアミノカルボニルオキシ基、3-テラペンテニルアミノカルボニルオキシ基などの炭素数3～11のモノアルケニルアミノカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[1014] R^1-R^2 の置換アミノカルボン酸キ
基を例として、配位に挙げたアルキル基と同様の置
換基を有してよい。置換アミノカルボン酸キ基で
あり、保ちてくは、ジエチルアミノカルボン酸キ
基、ジエチルアミノカルボン酸キ基、メチルエチ
ルアミノカルボン酸キ基、ジプロピルアミノカルボン
酸キ基、ジブチルアミノカルボン酸キ基、ジ
ノヘキシルアミノカルボン酸キ基、ジシクロヘキ
シルアミノカルボン酸キ基、ジオクチルアミノカル
ボン酸キ基、デロリジノカルボン酸キ基、デベ
リジノカルボン酸キ基、モルホリノカルボン酸キ
基、ピス（メトキシエチル）アミノカルボン酸キ
基、ピス（エトキシエチル）アミノカルボン酸キ
基、ピス（プロキシエチル）アミノカルボン酸キ
基、ピス（ブトキシエチル）アミノカルボン酸キ

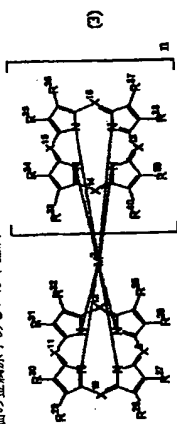
基、ジ(7-エチルオキシエチル)アミノカルボニルオキシ
 基、ジ(7-エチルオキシエチル)アミノカルボニルオキシ
 基、ジ(ヒドロキシエチル)アミノカルボニルオキシ
 基、N-エチル-N-(2-シアノエチル)アミノカル
 ボニルオキシ基、ジ(フロヒオニルオキシエチル)アミ
 ノカルボニルオキシ基などの炭素数3～17のジアルキ
 ルアミノカルボニルオキシ基；
 【10142】ジベンジルアミノカルボニルオキシ基、ジ
 フェネチルアミノカルボニルオキシ基、ビス(4-エチ
 ルペンジル)アミノカルボニルオキシ基、ビス(4-イ
 ソプロピルペンジル)アミノカルボニルオキシ基などの
 炭素数15～21のジアルキルアミノカルボニルオキ
 シ基；
 【10143】ジフェニルアミノカルボニルオキシ基、ジ
 トリルアミノカルボニルオキシ基、N-フェニル-N-
 トリルアミノカルボニルオキシ基などの炭素数13～1
 9のジアリールアミノカルボニルオキシ基；

(39)

換のメルカプト基、置換または無置換のアミノ基が挙げられる。

【0255】R17~R24が連結基を介して、それぞれ併せて結合して脂肪族環を形成する際の連結基としては、前述のR1~R16と同様の連結基が挙げられる。

【0256】M1で用いられる配位子を有している良い2価の金属原子、あるいは置換基および/または配位子を有する3価あるいは4価の金属原子あるいは半金属*



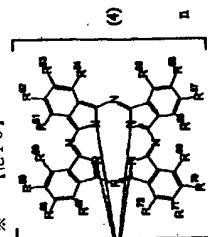
※【0261】R25~R40の置換または無置換のヒドロキシ基、置換または無置換のメルカプト基、置換または無置換のアミノ基の例としては、前述のR1~R16と同様の置換または無置換のメルカプト基、置換または無置換のアミノ基が挙げられる。

【0262】R25~R40が連結基を介して、それぞれ併せて結合して脂肪族環を形成する際の連結基としては、前述のR1~R16と同様の連結基が挙げられる。

【0263】M2で用いられる金属原子あるいは半金属原子において、nが0のとき、配位子を有している良い2価の金属原子、あるいは置換基および/または配位子を有する3価あるいは4価の金属原子あるいは半金属原子の例としては、前述のMと同様の金属原子が挙げられる。また、nが1のとき、M2は3価の金属原子と1個の水素原子、あるいは4価の金属原子が挙げられる。

【0264】また、本発明においては、一般式(1)で示される化合物として、さらに一般式(4)で例示される化合物が好ましい例として挙げられる。

【0265】
【化10】



※【0266】【式中、R41~R72はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換または無置換の炭化水素基、置換または無置換のヒドロキシ

77

で結合しているもよく、置換または無置換の炭化水素基中、および/または炭化水素基で置換した置換ヒドロキシシ基、置換メルカプト基、置換アミノ基中の炭素-炭素原子間に、炭素原子、置換または無置換の炭素原子、置換または無置換の炭素原子を有している良い、nは0または1を表し、nが0のとき、M3は配位子を有している良い2価の金属原子、半金属原子を有する3価あるいは4価の金属原子、半金属原子、あるいは1のとき、M3は3価の金属原子と1個の水素原子、あるいは4価の金属原子を表す。】

【0267】本発明の一般式(4)で表される化合物において、R41~R72の具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；ニトロ基；シアノ基等が挙げられる。

【0268】R41~R72の置換または無置換のヒドロキシ基、置換または無置換のメルカプト基、置換または無置換のアミノ基の例としては、前述のR1~R16と同様の置換または無置換のヒドロキシ基、置換または無置換のメルカプト基、置換または無置換のアミノ基が挙げられる。

【0269】R41~R72が連結基を介して、それぞれ併せて結合して環を形成する際の連結基としては、前述のR1~R16と同様の連結基が挙げられる。

【0270】M3で用いられる金属原子あるいは半金属原子において、nが0のとき、配位子を有している良い2価の金属原子、あるいは置換基および/または配位子を有する3価あるいは4価の金属原子あるいは半金属原子の例としては、前述のMと同様の金属原子が挙げられる。また、nが1のとき、M3は3価の金属原子と1個の水素原子、あるいは4価の金属原子が挙げられる。

【0271】本発明記載のアザヌレン化合物のなかで、一般式(1)の化合物は青色蛍光性半導体レーザーの発光長350~450nm、DVD-Rで用いられる赤色半導体レーザー発光600~650nm、CD-Rで用いられる近赤外半導体レーザー発光750~850nmでの記録・再生・消去に好適に用いられる。ここで、一般式(3)の化合物が、DVD-Rで用いられる赤色半導体レーザー発光600~650nmでの記録・再生・消去にさらに好適であり、また、一般式(4)の化合物がCD-Rで用いられる近赤外半導体レーザー発光750~850nmでの記録・再生・消去にさらに好適に用いられる。特に、一般式(2)の化合物については、青色蛍光性半導体レーザーの発光長350~450nm、DVD-Rで用いられる赤色半導体レーザー発光600~650nmの双方の発光領域で、記録・再生・消去を行うのに好適である。

【0272】本発明に用いられる一般式(1)で示される化合物においてnが0のものについては、限定されないが、例えば、X1~X4がすべて置換であるテトラアザ

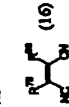
(40)

78

ポルフィリン(別名：ポルフィラジン)化合物について、例えば、J. Gen. Chem. USSR vol.1, 47, pp1954-1958 (1977)等に記載の方法に準じて製造される。代表的には、以下のような反応にて製造することができる。
【0273】すなわち、一般式(13)~(16)で示される化合物を少なくとも1種用い、ベンゼン、ヘキサノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、1-クロロナフタレン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン等の芳香族溶媒中、2個乃至4価の金属原子のアセチルセトナト塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩等の有機金属塩またはその水和物、金属原子のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩、次亜塩素酸塩等の無機金属塩またはその水和物等とともに、場合により1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の塩基の存在下、加熱反応すること、で、一般式(1)のn=0、X1~X4のうち4つが置換であるテトラアザポルフィリン化合物、あるいは一般式(2)のテトラアザポルフィリン化合物を得ることができる。

【0274】

【化11】



【0275】【式中、R73~R80は、式(1)のR1~R8とそれぞれ同一の意味を表す。】

【0276】また、一般式(2)のテトラアザポルフィリン化合物を、クロロホルム等の溶媒中で、トリフルオロ酢酸等の有機酸等の酸と反応させるか、メチルマグネシウムプロミド等のグリニヤール試薬を反応させ、その後、硫酸、硫酸等の酸で処理することで、無金属化したテトラアザポルフィリン化合物を得ることができる。
【0277】また、n=0、X1~X4のうち1つが置換であるモノアザポルフィリン系化合物については、特に限定されないが、例えば、Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 3539-3547 (1988)、Inorg. Chem., 32, 291-296 (1993)、J. Tetrahedron Lett., 36(10), 1567-1570 (1995)、Liebig's Ann. Chem., 339-359 (1977)、Inorganica Chimica Acta, 203, 107-114 (1993)等に記載の方法に準じて製造することができる。代表的には、例えば、以下の方法にて製造することができる。

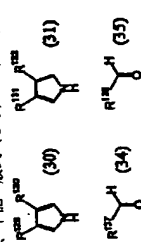
【0278】すなわち、一般式(17)のジピロメタン化合物、および一般式(18)および一般式(19)のヒロール化合物を塩化メチレンなどのハロゲン化溶媒、エタノールなどのアルコール系溶媒等の溶媒中、炭化水素酸の存在下で反応して、式(20)の縮合体、またはその炭化水素酸塩を得る。

(43)

に塩酸、硫酸等の酸で処理することで、無金属化したトリアザアザフルフィン化合物を得ることができる。

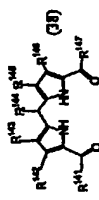
【0308】また、 $n=0$ 、 $X^1 \sim X^4$ すべてが置換または無置換のメチン基であるポリフィリン化合物については、特に限定されないが、例えば、J. Org. Chem. Vol. 58 (25), 7245-7257 (1993) 等に記載の方法に準じて製造される。代表的は、以下のような反応にて製造することができる。

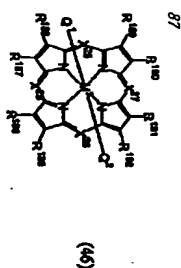
【0309】すなわち、下記一般式(30)～(33)＊



【0311】式中、 $R^{129} \sim R^{136}$ は、式(1)の $R^1 \sim R^8$ とそれぞれ同一の意味を表し、 $R^{137} \sim R^{140}$ は式(1)の $X^1 \sim X^4$ であるメチン基に置換する置換基と同一の意味を表す。】

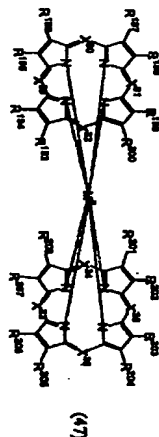
【0312】また、別法として下式(38)のジピロメタンジアルデヒド化合物、および下式(39)で示されるジピロメタン化合物を用い、プロピオン酸等の酸の存在





87

(45)



88

(46)

【0326】[式中、R18b~R10bは、式(1)のR1~R16とそれぞれ同一の基を被し、M7およびM8は4価の金属原子を被し、Q1、Q2はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を被し、X9~X24は、式(1)のX~X8とそれぞれ同一の意味を被す。]

【0327】また、R1~R16のうち、任意の置換基が水素原子のものに關して、たとえば、ニトロ化、ハロゲン化、ホルミル化、アミノ化、カルボキシミル化、ヒドロキシル化、アシル化、脱離反応等の定法の合成法により、選択された水素原子が任意の置換基に置換され、さらに必要に応じて還元、酸化、異性化、転移などの定法の合成法を用い、水素原子が置換した一般式(1)の化合物を得ることができる。

【0328】なお、置換基等の表記は一般式(1)に準じて示しているが、一般式(2)~一般式(4)については一般式(1)に包含されるものであり、対応する置換基等の読み替えは自明である。本発明の配位媒体を構成している配位層の色調は、實質的に1種またはそれ以上のアザマレニン化合物、特に一般式(1)乃至一般式(4)の化合物からなるものであり、さらに、必要に応じて波長290nm~690nmに吸収極大を有し、300nm~900nmでの屈折率が大きい前記以外の色素化合物と混合してもよい。具体的には、ジアニン系化合物、スチリリウム系化合物、チトキニン系化合物、アントラキノ系化合物、チトビラコルアライジン系化合物、インドフェノール系化合物、ペリリウム系化合物、チオビリリウム系化合物、アズレニウム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、キサンテン系化合物、インドスレン系化合物、インジゴ系化合物、チオインジゴ系化合物、メロジニオン系化合物、チアジニオン系化合物、フクリジン系化合物、オキサジニオン系化合物、ジピロメチン系化合物、オキサニル系化合物などがあり、複数の化合物の混合であってもよい。これらの化合物の混合割合は、0.1質量%~30質量%組成である。

【0329】配位層を形成する際に、必要に応じて一般式(1)で表される化合物に、クエンチヤー、化合物熱分解促進剤、紫外線吸収剤、接着剤、吸熱性又は吸熱分解性化合物、あるいは溶解性向上剤等の化合物を、配位・再生・消去動作に効果的、または損なわない程度に、好ましくは分子数3000未満となるように、一般式(1)で表される化合物に置換基として導入することも可能である。

【0330】クエンチヤーの具体例としては、アセチルアセトナー系、ビスジチオα-ジケトン系やビスアセチルアセトナー系などのビスジチオキノン系、チオカチコナル系、サリチルアルデヒド系、チオキノン系、チオビスフェノール系などの金属錯体が好ましい。また、アミノ系も好適である。

【0331】化合物熱分解促進剤としては、熱重量分析(TG分析)などにより、化合物の熱分解の促進が確認できるものであれば特に限定されず、例えば、金属系アセチルアセトナー系、メタロセン化合物、アセチルアセトナー系金属錯体などの金属化合物が挙げられる。金属系アセチルアセトナー系の例としては、四エチル鉛、その他の鉛系化合物、シベンチル[Mn(C5H5)](CO)3などのMn系化合物、また、メタロセン化合物の例としては、鉄ビスシクロペンタジエニル錯体(フェロセン)をはじめ、Ti、V、Mn、Cr、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Zr、Lu、Ta、W、Os、Ir、Se、Yなどのビスシクロペンタジエニル錯体がある。なかでもフェロセン、ルチレン、オスセセン、ニッケロセン、チタノセンおよびそれらの誘導体は良好な熱分解促進効果がある。

【0332】その他、鉄系金属化合物として、メタロセンの他に、ギ酸鉄、シュウ酸鉄、ラウリル酸鉄、ナフチン酸鉄、ステアリルン酸鉄、酢酸鉄などの有機酸鉄化合物、アセチルアセトナー系錯体、フェニトロリン錯体、ビスビリジン錯体、エチレンジアミン錯体、エチレンジアミン四酢酸錯体、ジエチレントリアミン

89

(46)

錯体、ジエチレンジコニルジメチルエーテル錯体、ジホスフィン錯体、ジメチルグリオキシンアト錯体などのキレート錯体、カルボニル錯体、シアノ錯体、アミン錯体などの錯体、塩化第一鉄、塩化第二鉄、臭化第一鉄、臭化第二鉄などのハロゲン化鉄、あるいは、硝酸鉄、硫酸鉄などの無機酸塩類、さらには、酸化鉄などが挙げられる。ここで用いる熱分解促進剤は有機溶剤に可溶で、かつ、耐熱性及び耐光性の良好なものが望ましい。

【0333】吸熱性又は吸熱分解性化合物としては、例えば10-291366号公報記載の化合物、又は、該公報に記載される置換基を有する化合物等が挙げられる。

【0334】上述した各種のクエンチヤー、化合物熱分解促進剤及び吸熱性又は吸熱分解性化合物は、必要に応じて、1種類で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0335】あるいは、クエンチヤー能、化合物熱分解促進能、紫外線吸収能、接着能を有する化合物を本発明記載のアザマレニン化合物、特に一般式(1)で表される化合物の置換基として、導入することも可能である。

【0336】すなわち、本発明記載の一般式(1)のアザマレニン化合物残基に対して、クエンチヤー能、化合物熱分解促進能、紫外線吸収能、接着能、吸熱能又は吸熱分解能を有する化合物残基が少なくとも一つの単結合、二重結合、三重結合により、化学結合して一つの分子を形成してもよい。好ましくは、一般式(1)のアザマレニン環の各置換基が一般式(48)

【0337】
【化26】

-(L1)-(L2) (48)

【0338】[式中、L1は式(1)のアザマレニン化合物への結合部、すなわち単結合、または置換しているもよいメチレン基、メチン基、アミノ基、イミノ基、酸素原子または硫黄原子より少なくとも1種を選択して連結した原子数1~20の原子鎖を被し、J1はクエンチヤー、化合物熱分解促進剤、紫外線吸収剤、接着能、吸

90

熱能又は吸熱分解能を有するR1~R16に対する化合物残基を被す。]

【0339】で表される置換基、または、一般式(1)のアザマレニン環の各置換基が各々別の置換基と連結して結合した、一般式(49)

【0340】
【化27】

-(L1)-(L2)-(L3)-(L4)-(L5)-(L6)

【0341】[式中、L1およびL2は隣り合い、且つ式(2)のアザマレニン系化合物への結合部、すなわち単結合、または置換しているもよいメチレン基、メチン基、アミノ基、イミノ基、酸素原子または硫黄原子より少なくとも1種を選択して連結した原子数1~20の原子鎖を被し、J1はクエンチヤー、化合物熱分解促進剤、紫外線吸収剤、接着能、吸熱能又は吸熱分解能を有するR1~R22に対応する化合物残基を被す。]

【0342】で表される置換基が挙げられる。

【0343】L1、L2の好ましい原子鎖の例としては、単結合、メチレン基、イミノ基、チア基、-C(=O)-OCH2-、-C(=O)-OCH(CH3)-、-OCH(CH3)-、-OCH2-、-OCH(CH3)-、-CH2OCH(CH3)-、-CH(CH3)OCH(CH3)-、-O-C(=O)-、-CH=CH-、-CH=N-、-C(=O)-CH2CH2C(=O)-O-や、これらの基が上述した置換基により置換した基等が挙げられる。

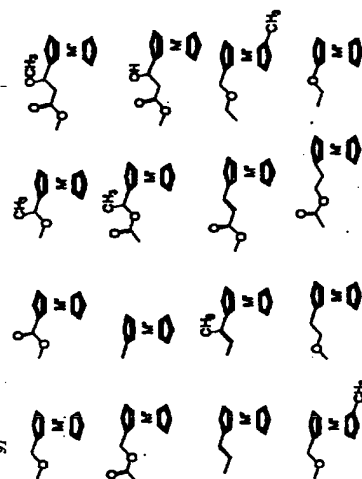
【0344】J1、J2の好ましい例としては、フェロセン残基、コバルトセン残基、ニッケロセン残基、ルチレン残基、オスセセン残基、チタノセン残基等のメタロセン残基が挙げられる。

【0345】一般式(48)の好適な骨格例としては、以下の金属錯体残基が挙げられる。

【0346】
【化28】

(47)

92



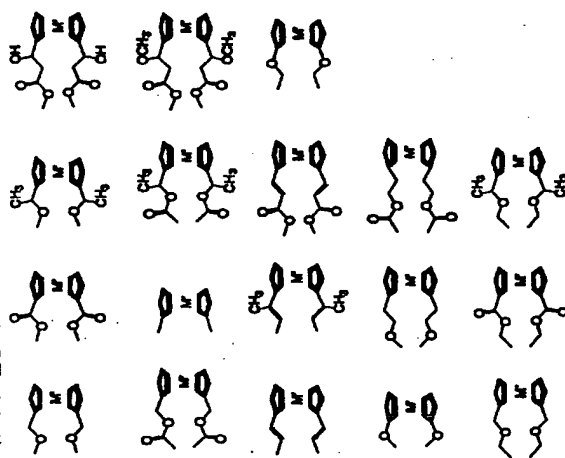
[0347] (M'は、Fe、Ru、Co、Ni、Os

またはM'Z'2 (M'はTi、Zr、Hf、Nb、Mo、Vを被し、Z'は、CO、F、Cl、Br、I、上述のR1~R16と同様の置換基を有する炭素数1~10のア

ルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す) を表 *

[化29]



[0350] (M'は、Fe、Ru、Co、Ni、Os

またはM'Z'2 (M'はTi、Zr、Hf、Nb、Mo、

Vを被し、Z'は、CO、F、Cl、Br、I、上述のR1~R16と同様の置換基を有する炭素数1~10のア

ルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ

基、アラルキル基、アラルオキシ基を示す) を表 *

[化29]

す。)

[0351] 上記化合物群においては、例えば、波長λ=400nm近傍での屈折率n≧1.9を實現することができ、特に、フタロシアニン系、アザポルフィリン系、ポルフィリン系色素においては、通常、400nm以下の紫外線領域にソーラー帯を有し、このソーラー帯から400nm以内の長波長側にQバンド等で代表される明確な極大値を有する吸収帯がある。このソーラー帯の裾野における吸収強度と屈折率nを記録波長λにおいて前記条件を満たすように調整される。

[0352] この族にして選択される有機色素の基本分子の母核には、各種の置換基修飾が成されていても良く、それにより光吸収スペクトルを最適化し、色素の溶解性などの加工性改善などが成される。これらの材料は、通常、適切な溶媒に溶解又は分散させてスピンコート法、スプレイ法等で塗布・成膜させることで成膜することができ、又、より高密度記録を行うために、基板或いは光透過層に形成される案内溝の溝間(ランド部)、溝内(グルーブ部)双方への記録(ランド・グルーブ配列)に対しては、グルーブ、ランド双方への色素膜厚の均一制御を達成する必要上、真空蒸着法などが適用される。記録膜厚は、20~200nmの範囲で形成されるのが好ましい、更に好ましくは、20~120nmである。熱干渉を抑え、高記録密度を行うためには、有機色素記録膜の高屈折率を確保して膜厚を薄くすることが望ましい。

[0353] 本発明の光記録媒体においては、前述の図1及び図2に示したように、記録層に隣接して反射層を設けることができる。反射層の材料としては、金、銀、アルミニウム、白金、銅などの金属や、これらを含む合金が挙げられる。尚、波長が390~430nmの青紫色レーザを用いる場合には、銀、アルミニウム及びそれらを含む合金がコスト面、光学特性面から望ましく、とりわけ、耐久性の高い銀とTi、Pd、Cu等との合金系が好ましい。反射層の膜厚は、通常、20~120nmであり、好ましくは10~80nmである。さらに、前記金属反射層の代わりに、誘電体反射層(低屈折率誘電体膜/高屈折率誘電体膜)の交互積層膜で構成することもできる。例えばダイスクの比較的低い反射率を防止する場合、SiO₂(n=1.46)の4分の1波長膜とSi₃N₄(n=2.0)の4分の1波長膜の2層積層膜などの積層構造を用いることができる。金属間層膜を全く用いないダイスクの膜構造を採用することもできる。反射層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法などを用いることができる。

[0354] 図1の構成では、該反射層3上に紫外線硬化樹脂、熱硬化性樹脂などの有機材料を、例えばスピンコートして保護膜4を形成する。更に図1に示したように、従来のDVD同様に、該保護膜の上にダミー基板を

貼り合わせても良い。

[0355] 又、図3に示すような構造の場合も、案内溝などの形成された基板1上に反射層2、記録層3を順次形成し、記録層3の上に紫外線硬化樹脂を塗布した後、UV照射して硬化させ光透過層8を形成する。又、該光透過層8を別途均一な厚みのフィルム状に形成しておき、紫外線硬化樹脂や圧感性粘着剤など接着層を介して貼り合わせることもできる。

[0356] 基板と記録層の間に透明保護層を形成することで、記録時に発生する熱による基板の歪みを抑制することも有効である。また、図3のように光透過層8、接着剤を介して記録層3上に形成する場合、前記基板変形の抑制と共に紫外線硬化樹脂中に有機色素が溶け出すことを回避するため、有機色素とこれらの層との間に透明保護膜4を形成することも有効である。この透明保護膜4は、金属(例えばMg、Al、Ti、Zn、Ga、Zr、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、Sc、Y、希土類元素)または半金属(Si、Ge)の酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物等の単体、およびその混合物から成る材料により形成することができる。これらの透明保護膜の形成方法にも、真空蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法などを用いることができる。更にこの構成の光記録媒体においては、射出型形成法、キャスト法による案内溝が形成された、例えば、ポリカーボネートからなるシートを光透過層として用いる。その上に有機色素からなる記録層と反射層とをこの順で成膜し、更に基板を貼り合わせた構成としても良い。

[0357] また、記録層の両側に隣接して上記の透明保護層を形成することで、より完全に記録時に発生する熱による基板や反射層、保護膜や光透過層の歪みを抑制し、繰り返し書き換え特性を向上させることが可能である。

[0358] CD、DVD、DVRなどのそれぞれの規格に準拠する初期反射率や信号変調度を確保するためには、前記、記録膜、反射膜、透明保護膜の膜厚は、レーザ波長において適切な光学定数を有する記録膜、反射膜、透明保護膜材料を用い光多重反射効果を考慮して多層薄膜構造の反射率を計算することで、おのおの最適化することができる。

[0359] 本発明に係る光学記録媒体は、前述のように1種類以上の薄膜を積層した形態をしていて、光の多重干渉が起きることを積極的に利用し、各規格に依りて初期反射率を規格の規定する範囲になるようにし、かつ検出される情報信号の感度が最大になるように各層の膜厚を設定することが重要である。そこで、この光の多重干渉効果について、特に反射率の計算方法：有効フレネル(Fresnel)係数法について述べる。

[0360] r_1 、 r_2 を図4の膜厚 t_0 と膜厚 t_1 と膜厚 t_2 におけるFresnel係数とする時、単層膜の膜

(48)

93

94

95

偏反射率はレーザーの入射角を θ とすると、

[0361]

で与えられる。ここに、

[0362]

[数2]

$$r_1 = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 + n_2}$$

$$r_2 = \frac{2n_2 \cos \theta_2}{n_2 + n_3}$$

[0363]で、隣り合う反射波、透過波の位相差は2 π である。ストークスの定理によれば、光の進行方向が順方向のFresnel係数および逆方向のFresnel係数(ダッシュを付けて表わした)から

[0364]

[数3]

[0365]

[数4]

[0366]

の関係が成立する。従って、

[0367]

[数5]

[0368]

[0369]

[0370]

[0371]

[0372]

[0373]

[0374]

[0375]

[0376]

[0377]

[0378]

[0379]

[0380]

[0381]

[0382]

[0383]

[0384]

[0385]

[0386]

[0387]

[0388]

[0389]

[0390]

[0391]

[0392]

[0393]

[0394]

[0395]

[0396]

[0397]

[0398]

[0399]

[0400]

[0401]

[0402]

[0403]

96

[数1]

nmであれば、記録前の初期反射率は1.5%、記録後の有機色素膜の屈折率 $n=1.7$ の時、その反射率は8%となり、変調度 $=$ (初期反射率-記録後の反射率)/初期反射率 $=4.7\%$ のHigh-to-Low記録を行うのに適する低反射率タイプの媒体構造の有機色素膜厚が決定される。高反射率タイプの場合は銀反射膜の膜厚をより厚くした構造となるし、Low-to-High記録を行う場合も膜厚は異なるが、同様の計算方法により最適化が可能となる。

[0374]本発明は書き換え可能型として示したが、消去動作を行わない限り、記録再生方法も記録媒体の形態に関しても従来の追記型光記録媒体となら変わることを、1回のみ記録する追記型光記録媒体としても有効である。それ故、従来と高い互換性を確保することが可能となっている。

[0375]

[数例]以下、実施例を参照して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0376]実施例1

[0377]本例は波長 $\lambda=405\text{nm}$ の青色レーザーを用いたDVDの例である。

[0378]ピッチ $0.6\mu\text{m}$ 、溝深 50nm 、溝幅 $0.28\mu\text{m}$ のグルーブ形状を有したスタンパ-原盤から射出成型法により厚さ 0.6mm 、外径 120mm 寸法でポリカーボネート基板を製作した。この例での膜厚成は図1に示すとおりである。基板面上に記録層2として一般式(A)で表されるテトラザポリアルリオン色素(テトラ-1-アザル-5,10,15,20-テトラザポリアルリオンキノリンジアル(V))を、真空蒸着法で、グルーブ上に膜厚が 60nm になるよう成膜した。該記録層2の屈折率、及び吸収係数は 4.05nm において $n=1.8$ 、 $k=0.05$ であった。続いて、この記録層上に厚さ 100nm の銀の反射層3をスピンコ法により成膜し、次いで、この反射層3上にUV硬化樹脂(SD17)(大日本インキ製)をスピンコート法で約 $3\mu\text{m}$ の厚みに成膜して保護層4として、その上にUV硬化剤を塗布して厚さ 0.6mm のダミー基板(ポリカーボネート型)を取り合わせ、DVDと同一外形の光記録媒体を製作した。この時ダイオキソの初期反射率は2.3%であった。

[0379]この記録媒体をパルスラック工業が製造する色レーザー搭載の光ディスク評価装置で、ポリカーボネート基板を通してグルーブ上にピッチ長 $0.5\mu\text{m}$ に対応させた単線繰り返し信号を波長 405nm 、 $NA=0.65$ 、線速度 $=3.5\text{m/s}$ 、記録パワー $=8.5\text{mW}$ の条件下で記録した。該記録部を再生パワー $=0.5\text{mW}$

97

で再生したところ、 $C/N=5.9\text{dB}$ が得られた。図6はこの記録パターン上のRF信号出力である。

[0380]記録後、そのトラップを消去パワー $=3.7\text{mW}$ の連続(DC)光で消去したところ、消し残りの信号量は $C/N=4.3\text{dB}$ となり、消去比 15dB が得られた。図7はこの時のRF信号出力である。若干の消し残りが残る。さらに、同一トラップに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、 $C/N=5.6\text{dB}$ を得た。図8はこの時のRF信号出力である。この記録・消去を同一トラップで20回繰り返して、書き換え特性評価を行ったところほぼ同じ C/N 値が得られた。

[0381]

[数30]

[0382]実施例2

[0383]本例も波長 $\lambda=405\text{nm}$ の青色レーザーを用いたDVDの例である。

[0384]実施例1と同一の基板、有機色素記録層、銀反射膜、保護層を用いた。この例での膜厚成は図2に示す。実施例1との相違は基板1と記録層3の間および記録層3と反射層5の間に、それぞれスピンコ法で膜厚 30nm の SiO_2 が透明保護層5および透明保護層6として成膜されていることである。ダイオキソの初期反射率は1.2%であり、計算値にはほぼ一致した。

[0385]ピッチ長 $0.5\mu\text{m}$ に対応させた単純繰り返し信号を実施例1と同一条件で記録した。

[0386]該記録部を再生パワー $=0.5\text{mW}$ で再生したところ、 $C/N=5.2\text{dB}$ が確認された。図9はこの記録パターンに対するRF信号出力である。

[0387]記録後、そのトラップを消去パワー $=3.7\text{mW}$ の連続(DC)光で消去したところ、消し残りの信号量は $C/N=1.9\text{dB}$ となり、消去比 32dB が得られた。図10はこの時のRF信号出力で、ほぼ完全に消去されていることがわかる。さらに、同一トラップに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、 $C/N=5.1\text{dB}$ を得た。図11はこの記録パターンに対するRF信号出力である。この記録・消去を同一トラップで20回繰り返して、書き換え特性評価を行ったところ、信号劣化はほとんど起こらず $C/N=5.1\text{dB}$ を確保した。図12からわかるように信号劣化はほとんど確認されな

い。記録膜の両側を覆う有機色素記録膜のみで発生し、基板や反射膜への影響を抑制し、繰り返し書き換え性能の向上する結果となったものと考えられる。記録後、消去後、再記録後の基板側 SiO_2 誘電体層と色

98

素膜との界面をSEM観察した際の色素膜側の変形模様を、それぞれ図21A、図21B、図21Cに示す。また、記録後の SiO_2 誘電体層側界面のSEM観察を図21Dに示す。特筆されるのは、色素膜に隣接する SiO_2 誘電体層の表面には均と変形模様は現れておらず、色素膜内の記録部位に限定してのみドム状の変形模様が認められることである。しかも、膜一状変形模様が現れていない。また、色素膜側 SiO_2 誘電体層の表面は、消去後並びに再記録後も変形がなかった。

[0388]実施例3

[0389]本例は波長 $\lambda=405\text{nm}$ の青色レーザーを用いたDVR(厚さ $1.0\sim 1.7\mu\text{m}$ の光透過層を介して記録再生を行う光ディスク)の例である。

[0390]波長 405nm 、 $NA=0.85$ の光学系で良好に記録再生が可能である記録媒体について、図3の膜厚成の例を示す。ここで、ポリカーボネート基板1にはトラップピッチ $0.64\mu\text{m}$ のピッチを有する案内溝を形成し、ランド-グルーブ双方に記録できるようにその幅をほぼ 50% としてある。即ち、実質的なトラップピッチは $0.32\mu\text{m}$ である。また、溝の深さは 40nm である。この上に膜厚 12nm の銀合金の反射層2をスピンコ法によって成膜し、有機色素膜3としては下記一般式(B)で表されるジフザポリアルリオン色素(12,8,12,18-テトラエチル-3,7,13,17-テトラメチル-5,15-ジフザポリアルリオン(1))を用い、真空蒸着法により形成した。

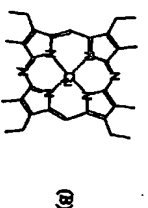
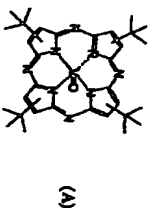
[0391]

[数31]

[0392]有機色素膜3の膜厚は 75nm の膜厚であり、その光学定数は、屈折率 $n=1.9$ 、 $k=0.15$ であった。透明保護層7としては膜厚 30nm の SiO_2 をスピンコ法により成膜した。この膜の目的は、表面の膜厚を高め、繰り返し記録特性を向上させることが目的であるが、ここでは記録膜の保護層として用いられていない。光透過層は前述のように $100\mu\text{m}$ の厚みを有する。この層は導電性粘着剤(PSA)を用いてポリカーボネートシートを張り合わせる方式であり、これらを含めた厚みが $100\mu\text{m}$ になるように設定した。

[0393]このようにして作成した光ディスクの初期反射率は計算設計値に近い 14% であった。記録は、線速度 5.72m/s 、再生光パワーは 0.3mW 、記録

パワーは $0.35\mu\text{m}$ の単一線速度とした。



(52)

102

小型軽量なレーザダイオードを搭載した簡易な記録再生装置で書き換え型光情報記録媒体が提供できる。特に従来の、CD-RWドライブ、DVD-RWドライブを本発明の光記録媒体の記録再生装置としてそのまゝ用いることができる。さらにCD-RドライブまたはDVD-Rドライブに消去機能を追加するのみで同様に流用ができる。偏光光学系など複雑な信号検出を一切必要としない。また、異なるレーザ波長での記録・再生・消去動作が可能のため、CD、DVDの両方ドライブに適用可能である。

[0415] 本発明の光記録媒体は、記録層は均一に成膜された薄い有機色素薄膜自体から成り、レーザ照射によって変化するものである。ノイズレベルは十分低く、高光密度度(コントラスト)、即ち、高いC/N値を有する。本発明の光記録媒体に用いられるアザアレン化合物、特に、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、モノ乃至テトラアザポルフィリン系等のアザポルフィン類やポルフィリン類およびこれらの金属錯体は、使用するレーザ波長に合わせて光吸収スペクトルを調整することが可能で、様々な波長の半導体レーザを用いた記録再生装置に適合する光記録媒体が提供できる。特に、高記録密度化を行う為に、紫外・可視光レーザなどの短波長レーザに適した光記録媒体が可能である。

[0416] また、誘電体保護膜や反射膜を併用して光多重反利用することによって記録前後の反射率の設定が容易で、記録方式の選択も自由である。ランド・グループ記録、イングループ記録においても適切な案内溝を有する基板を用いることでいずれも可能である。さらに、基板誤出し、表面露出し、表面露出し、あるいはHole、凹、高反反射率タイプや低反反射率タイプ、あるいはHole-to-Low or Low-to-High記録など、既存のCD、DVDや次世代光ディスク(いわゆるDVR-Blue、DV-D-Blue)などと完全互換な光記録媒体を提供することができる。

[0417] さらに、膜構造が簡単で、均一な特性と再現性を有し、耐光性や耐湿性が高く信頼性に富み、製造コストを低く抑え安価な光記録媒体の提供が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 CD-RまたはDVD-R光情報記録媒体の基本構成例を示す概略断面図である。

【図2】 本発明による光情報記録媒体の他の構成例を示す概略断面図である。

【図3】 光透過層を介して記録再生を行う光情報記録媒体の基本構成例を示す概略断面図である。

【図4】 多層薄膜の光多重反利用を考慮した光記録媒体の反射率計算方法の概略断面図である。

【図5】 図3の構成具体例における反射率の計算例である。

【図6】 実施例1における初期記録の信号波形(オシロ

101

スコープ)の初期記録率は47%であった。パルス特性工業社製赤色レーザ搭載の光ディスク評価装置で、ポリカーボネート基板を通してグループにビーム長0.8μmに対応させた単純繰り返し信号を波長658nm、NA=0.60、線速度=3.5m/s、記録パワー=9mWの条件で記録した。該記録層を再生パワー=0.5mWで再生したところ、C/N=58dBが得られた。

[0409] 記録後、そのトラッキングを消去パワー4mWの連続(DC)光で消去したところ、消し残りの信号量はC/N=30dBとなり、消去比28dBが得られた。さらに、同一トラッキングに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、C/N=55dBを得た。この記録・消去を同一トラッキングで20回繰り返して、書き換え特性評価を行ったが信号劣化は殆ど見られなかった。

[0410] 実施例6

[0411] 本例も波長λ=780nmの赤外レーザを用いたCDの例である。

[0412] 案内溝のトラッキングピッチ0.74μm、幅0.33μm、溝深さ170nmの基板上に、厚さ30nmのSiO₂透明保護層をスパッタ法により成膜し、続いて、フタロシアニン色素を、エタノール・ヘキサン溶液(20g/l)を用いてスピニングコート法で、グループ上に膜厚が100nmになるよう成膜した。該記録層の屈折率、及び吸収係数はn=2.2、k=0.1であった。さらに厚さ100nmの銀の反射層をスパッタ法により成膜し、次いで、この反射層上にUV硬化樹脂(SD17)(大日本インキ製)をスピニングコート法で約3μmの厚みに成膜して保護膜とした。この時ディスクの初期記録率は68%であった。パルス特性工業社製赤色レーザ搭載の光ディスク評価装置で、ポリカーボネート基板を通してグループにビーム長1.2μmに対応させた単純繰り返し信号を波長781nm、NA=0.50、線速度=2.4m/s、記録パワー=10.5mWの条件で記録した。該記録層を再生パワー=0.7mWで再生したところ、C/N=57dBが得られた。図18はその時のRFF信号出力である。

[0413] 記録後、そのトラッキングを消去パワー3mWの連続(DC)光で消去したところ、消し残りの信号量はC/N=33dBとなり、消去比24dBが得られた。図19はその時のRFF信号出力である。さらに、同一トラッキングに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、C/N=54dBを得た。図20はその時のRFF信号出力である。この記録・消去を同一トラッキングで20回繰り返して、書き換え特性評価を行ったが信号劣化は殆ど見られなかった。

[0414]

【発明の効果】 以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、記録・再生・消去動作において同一波長のレーザ光を用いることができ、一つのレーザ光源、特に

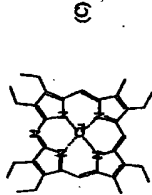
(51)

100

O₂透明保護層をスパッタ法により成膜した。以下は実施例3と同様である。

[0403]

[化32]



[0404] このようにより作成した光ディスクは、金属反射膜を用いなく、多重反射を起こすことにより、405nmの光波での反射率がおおよそ20%の計算による設計値と一致する値になった。

[0405] 記録は、線速度5.72m/s、再生光パワーは0.3mW、記録パターンは0.35μmマーカーの単一搬送波とした。また、単一マーカーの記録には7つの同じ幅のパルス列を、パルス/スペース比50%で入射し、ビームパワーは5.0mWとし、C/NをスパッタライザでRFBWを30kHzとして測定した。このようにして成膜した上に述べた光記録媒体の場合、上記の記録・再生実験を行った結果、48dBの値が得られた。記録後、そのトラッキングを消去パワー3.0mWの連続(DC)光で消去したところ、消し残りの信号量はC/N=25dBとなり、消去比23dBが得られた。さらに、同一トラッキングに前記記録と同一条件で再記録を行ったところ、48dBのC/N値を得た。この記録・消去を同一トラッキングで10回繰り返して、書き換え特性評価を行ったが、最初の3回までは1dB以下のC/N値変化が若干見られたが、最終的には48dBのC/N値を確保することができた。

[0406] 実施例5

[0407] 本例は波長λ=655nmの赤色レーザを用いたDVDの例である。

[0408] 実施例1で得た記録媒体を用いた。但し記録層は該基板上にテトラアザポルフィリン色素を、エタノール・ヘキサン溶液(20g/l)を用いてスピニングコート法で、グループ上に膜厚が90nmになるよう成膜した。基盤の案内溝はトラッキングピッチ0.74μm、幅0.33μm、溝深さ150nmである。該記録層の屈折率、及び吸収係数はn=2.1、k=0.05であった。続いて、この記録層上に厚さ30nmのSiO₂透明保護層をスパッタ法により成膜し、さらに厚さ100nmの銀の反射層をスパッタ法により成膜し、次いで、この反射層上にUV硬化樹脂(商品名SD17)(大日本インキ製)をスピニングコート法で約3μmの厚みに成膜して保護膜とした。このようにして成膜した上に述べた光記録媒体の場合、上記の記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。図13はこの記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。図13はこの記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。

[0394] 光記録媒体の場合、上記の記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。図13はこの記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。図13はこの記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。

99

また、単一マーカーの記録は7つの同じ幅のパルス列を、パルス/スペース比50%で入射し、ビームパワーは6.0mWとし、C/NをスパッタライザでRFBWを30kHzとして測定した。このようにして成膜した上に述べた

[0394] 光記録媒体の場合、上記の記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。図13はこの記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。図13はこの記録・再生実験を行った結果、45dBの値が得られた。

[0396] また、同ディスクの記録マーカー長0.17μmの単一搬送波記録でC/N値は42dB、記録マーカー長0.173μmの単一搬送波記録でC/N値は51dBであった。さらに最短期間記録で0.38μmとする(1.7)符号のランダムパターン記録を行ったところ、図16に示すようなアイパターンが得られた。

[0397] 実施例4

[0398] 本例も波長λ=405nmの青色レーザを用いたDVR(厚さ10~177μm)の光透過層を介して記録再生を行う光ディスク()の例である。

[0399] 実施例3と同様のポリカーボネート基板を用いた。この例での膜構成は図17に示すとおりである。

[0400] ポリカーボネート基板(1)/誘電体膜1(9)/誘電体膜2(10)/有機色素記録層(3)/透明保護層(7)/光透過層(8)。

[0401] 該基板1上に膜厚60nmのSi₃N₄(n=2.0)、膜厚60nmのSiO₂(n=1.46)をそれぞれ蒸着ガス、蒸着ガスをアルゴンのスパッタ動作を用いた逐次成膜してターゲットにシリコンターゲットをいた反応性スパッタ法により順次成膜した。これらの順には有機色素記録層の保護、記録マーカーの成膜が基板上に影響しないようにする働きと共に、後述する記録層、透明保護層も含めた膜構成で、ディスクの初期記録率が規格に適合する(DVR-Blueの場合15%~25%)になるように膜厚が決められている。

[0402] さらに、記録層として下記一般式(C)で表されるモノアザポルフィリン色素[2.3.7.8.1.3.17-ヘキサエチル-12,18-ジメチル-5-アザポルフィリン(II)]を、真空蒸着法により膜厚50nmになるよう成膜した。該記録層の屈折率、及び吸収係数は400nmにおいてn=2.1、k=0.1であった。続いて、この記録層上に厚さ30nmのSi

103

スコープ像)を示す波形図である。

【図7】実施例1における消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図8】実施例1における再記録時の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図9】実施例2における初期記録の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図10】実施例2における消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図11】実施例2における再記録時の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図12】実施例2における20回繰り返し記録消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図13】実施例3における初期記録の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図14】実施例3における消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図15】実施例3における再記録時の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図16】実施例3における初期記録のアイバターン (オシロスコープ像)を示す波形図である。

(53)

104

【図17】実施例4の光情報記録媒体の縦断断面図である。

【図18】実施例5における初期記録の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

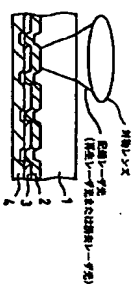
【図19】実施例5における消去後の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

【図20】実施例5における再記録時の信号波形 (オシロスコープ像)を示す波形図である。

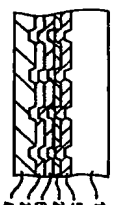
【図21】A 記録後に基底側誘電体層と色素層との界面をSEM観察した際の色素層側の変形痕跡を示す写真である。B 消去後に基底側誘電体層と色素層との界面をSEM観察した際の色素層側の変形痕跡を示す写真である。C 再記録後に基底側誘電体層と色素層との界面をSEM観察した際の色素層側の変形痕跡を示す写真である。D 記録後に基底側誘電体層の表面のSEM観察像を示す写真である。

【符号の説明】
1 基板、2 記録層、3 反射層、4 保護膜、5、6、7 透明保護層、8 光透過層

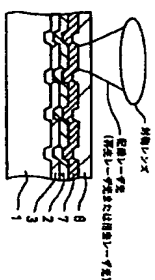
【図1】



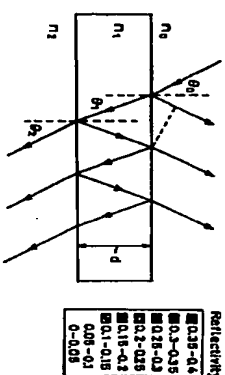
【図2】



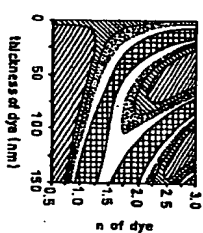
【図3】



【図4】

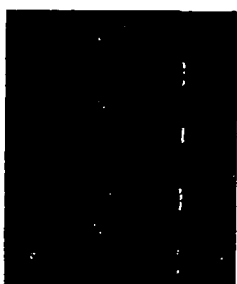


【図5】

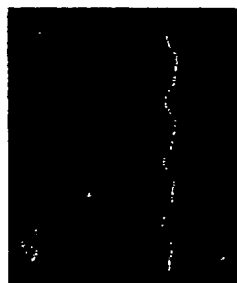


(54)

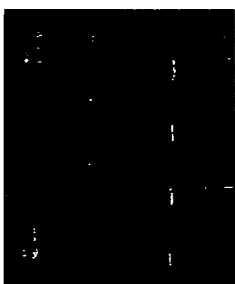
【図6】



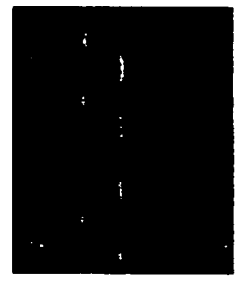
【図7】



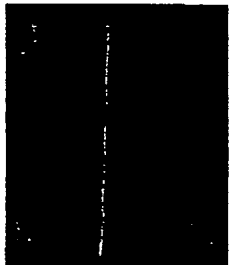
【図8】



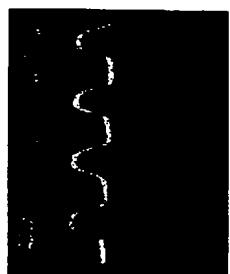
【図9】



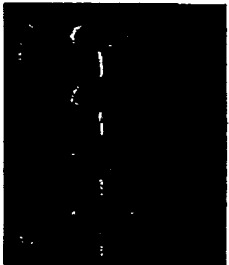
【図10】



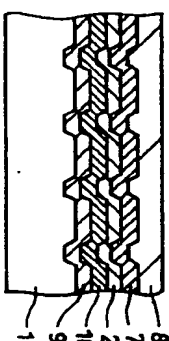
【図11】



【図12】

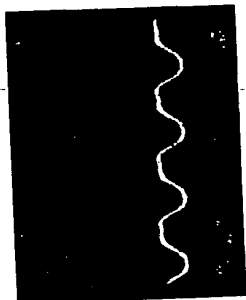


【図17】



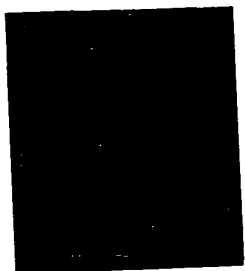
(56)

【図20】

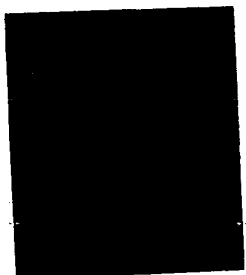


(55)

【図14】



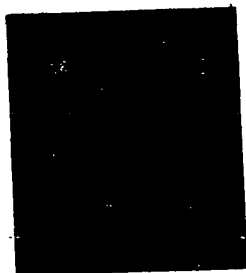
【図13】



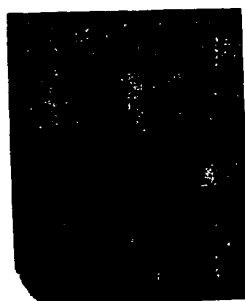
【図16】



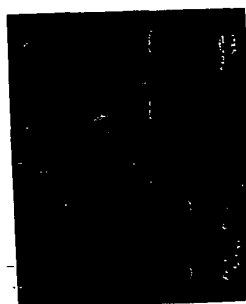
【図15】



【図19】

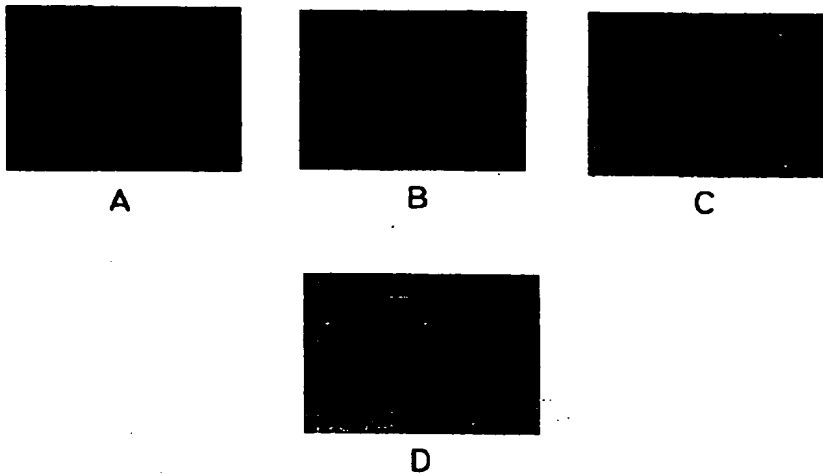


【図18】



(57)

【図21】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
G11B 7/24
B41M 5/26
G11B 7/0045
// C09B 47/00

識別記号

F I
G11B 7/24 534M
7/0045 Z
C09B 47/00 Y
B41M 5/26

マークシート(参考)

(58)

(72) 発明者 岩村 貴
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 佐藤 裕一
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 小山田 光明
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 山本 眞伸
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 小池 正士
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

(72) 発明者 三沢 伝英
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

(72) 発明者 小木曽 肇
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

(72) 発明者 奈良 亮介
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

(72) 発明者 徳弘 淳
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

(72) 発明者 榎原 宇
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

Fターム(参考) 2H11 EA04 EA21 EA23 EA32 EA43
FA14 FA25 FA27 FA28 FB42
FB45
5D029 JA04 JB22 LA14 LA15 LA16
LB01 LB02
5D090 AA01 BB07 CC01 DD01 KK06

THIS PAGE BLANK (USPTO)